

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07082260 A**

(43) Date of publication of application: **28.03.95**

(51) Int. Cl.

C07D307/33
B01J 31/24
C07D309/30
C07D313/00
// C07B 61/00

(21) Application number: **05228695**

(22) Date of filing: **14.09.93**

(71) Applicant: **TOSOH CORP SAGAMI CHEM
RES CENTER**

(72) Inventor: **SATO AKIRA
KOGA KAZUYA
MIYAKE TAKANORI**

(54) **PRODUCTION OF LACTONES**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce lactones in high activity and yield without using complicate reaction operation by hydrogenating a dicarboxylic acid used as a raw material in a homogeneous liquid phase reaction system.

CONSTITUTION: γ -Butyrolactone is produced by hydrogenating maleic acid and/or succinic acid in a homogeneous liquid phase system in the presence of an organic diphosphine compound using a ruthenium catalyst.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-82260

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 307/33				
B 0 1 J 31/24	X	8017-4G		
C 0 7 D 309/30	D			
313/00				

C 0 7 D 307/ 32 F
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-228695

(22) 出願日 平成5年(1993)9月14日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(71) 出願人 000173762

財団法人相模中央化学研究所

東京都千代田区丸の内1丁目11番1号

(72) 発明者 佐藤 晶

三重県四日市市別名6-7-5

(72) 発明者 古賀 一也

三重県四日市市別名6-7-5

(72) 発明者 三宅 孝典

三重県四日市市別名5-4-10

(54) 【発明の名称】 ラクトン類の製法

(57) 【要約】

【目的】 煩雑な反応操作を行なうことなく、原料のジカルボン酸を液相均一系で水素化し、高活性かつ高収率でラクトン類を製造する。

【構成】 ルテニウム触媒を用い、有機ジホスフィン化合物の共存下でマレイン酸及び/又はコハク酸を液相均一系で水素化し、 γ -ブチロラクトンを得る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】ジカルボン酸を液相均一系で水素化するにあたり、ルテニウム触媒を用い、有機ジホスフィン化合物の共存下で水素化することを特徴とするラクトン類の製法。

【請求項2】ジカルボン酸がマレイン酸及び／又はコハク酸で、ラクトン類が γ -ブチロラクトンである請求項1に記載のラクトン類の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はラクトン類の製造法に関するものであり、特に溶媒やピロリドン類等の合成原料として有用な化合物である γ -ブチロラクトンの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ジカルボン酸を液相均一系で水素化してラクトン類を製造するための方法に関しては、多くの提案がなされている。

【0003】例えば、米国特許3,957,827号には、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ を触媒として用い、反応温度100℃、圧力150psi(10.5kg/cm²G)で水素化する方法が、また、米国特許4,485,246号には、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ とトリエチルアミンを触媒として用い、反応温度100℃、圧力150psiで水素化する方法が、更には、特開昭64-25771号公報には、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ にオクチルホスフィンと有機酸を共存させ、反応温度200℃、圧力30kg/cm²Gで水素化する方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、米国特許3,957,827号の方法では、触媒活性が低く、反応に長時間(10時間)を必要とする。また、米国特許4,485,246号の方法では、用いる塩化ルテニウム錯体とトリエチルアミンから生成する塩酸塩が沈殿するためその除去操作が必要であり、均一系で反応を行なう場合、反応操作が煩雑となる。更には特開昭64-25771号公報の方法では、アルゴンガス雰囲気で触媒液を別途調製する必要があり、煩雑な反応操作を要する。そこで本発明の目的は、原料のジカルボン酸を液相均一系で水素化するにあたり、煩雑な反応操作を行なうことなく、高活性かつ高収率でラクトン類を製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決するために鋭意研究を行った結果、ジカルボン酸を液相均一系で水素化する反応において、ルテニウム触媒に有機ジホスフィン化合物を共存させることにより、煩雑な反応操作を必要とせず高活性で高収率を与えるラクトン類の製法を見だし本発明を完成するに至った。

2

【0006】即ち本発明は、ジカルボン酸を液相均一系で水素化するにあたり、ルテニウム触媒を用い、有機ジホスフィン化合物の共存下で水素化することを特徴とするラクトン類の製法に関するものである。以下、本発明について詳細に説明する。

【0007】本発明においては、ジカルボン酸を原料として用いる。ジカルボン酸に特に制限はないが、好適には炭素数が4から10のジカルボン酸が用いられる。具体的には、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、シトラコン酸、メチルコハク酸、グルタル酸等が挙げられる。これらのうち、マレイン酸、コハク酸がより好ましく用いられ、この場合には γ -ブチロラクトンを高収率で得ることができる。

【0008】また原料であるジカルボン酸は、水素化生成物が同じであるならば2種類以上を用いてもよく、それらはどのような比率で混合されていてもよい。

【0009】本発明ではルテニウム触媒を用いる。ルテニウム触媒に特に制限はないが、各種のルテニウムの無機化合物、有機化合物あるいは錯体化合物などを用いることができる。具体的には、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム等の無機酸塩、酢酸ルテニウム等の有機酸塩、トリス(アセチルアセトン)ルテニウム等のキレート化合物、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドルテニウム、ジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロジカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、トリカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ビス(トリ-n-ブチルホスフィン)トリカルボニルルテニウム等の有機ホスフィン錯体化合物などがあげられる。

【0010】さらに、テトラカルボニルルテニウム酸ニカリウム、ペンタカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルルテニウム、テトラカルボニルジヒドリドルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等のカルボニル錯体化合物等が挙げられる。

【0011】ルテニウム触媒の使用量は、反応溶液1リットル中のルテニウムとして 1×10^{-5} から100モル、好ましくは 1×10^{-3} から10モルの範囲がよい。

【0012】本発明は、ルテニウム触媒と共に有機ジホスフィン化合物を用いることを特徴としている。ルテニウム触媒によっては、有機ジホスフィン化合物が配位するものや配位子交換するものがあるが、このような有機ジホスフィン化合物を用いてもいっこうに差し支えない。従って、必要に応じて反応液中でルテニウム有機ジホスフィン錯体を合成して使用してもよいし、また公知

の方法によりあらかじめルテニウム触媒と有機ジホスフィン化合物を反応させ、ルテニウム有機ジホスフィン錯体を合成して用いてもさしつかえない。もちろん、ルテニウム触媒と有機ジホスフィン化合物を、単に原料と共に反応系に共存させただけでもよいことは言うまでもない。

【0013】本発明で用いられる有機ジホスフィン化合物は分子内にホスフィン原子が2個含まれていれば特に制限はなく、各種の脂肪族、芳香族の有機ジホスフィン化合物を使用することができる。具体的には、1, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、1, 6-ビス(ジフェニルホスフィノ)ヘキサン等のビス(ジフェニルホスフィノ)アルカン類、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、1, 1'-ビス(ジトリルホスフィノ)フェロセン、1-(1', 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エタノール、1-(1', 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアセタート、1-(1', 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)ジメチルアミノエタン等のビスジアリールホスフィノフェロセン類などがあげられる。

【0014】さらに、2, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)-2, 3-ブタンジオール、2, 3-0-イソプロピリデン-2, 3-ブタンジオール、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル(略称: BINAP)、1-(t-ブトキシカルボニル)-ピロリジン、2-ジフェニルホスフィノメチル-ピロリジン、4-ジフェニルホスフィノ-ピロリジン等が挙げられる。このうち1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンが好ましく用いられる。またこれら有機ジホスフィン、一種または二種以上を組み合わせ使用することができる。

【0015】本発明で用いられる有機ジホスフィン化合物の使用量は、ルテニウム触媒1モルに対して好ましくは0.1から100モル、更に好ましくは0.5から50モルの範囲で使用される。0.1モル未満では十分な添加効果が発現されないことがあり、100モルを越えると活性が著しく低下するおそれがある。

【0016】本発明の方法において、ジカルボン酸は溶媒に溶解させたのち反応に供することが好ましい。溶媒としては基質と反応せず、水素化反応に不活性で、さらに生成物であるラクトン類と反応しないものであれば特に制限はなく、例えばジエチルエーテル、ジメトキシエ

タン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、クメン、ジイソプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン等のアミド類、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、N, N'-ジメチルイミダゾリジオン等の尿素類等が挙げられる。溶媒の使用量は反応温度において原料が溶解する程度であれば全く限定されない。

【0017】本発明の方法による反応は加温、水素加圧下で実施される。反応方法に特に制限はなく、流通式、回分式または半回分式のいずれの反応方法であってもよい。反応温度は通常50~230℃、好ましくは120~220℃が選ばれる。反応温度をこれより高くすると副反応生成物が増加するおそれがあり、逆に温度をこれより低くすると反応速度の点で不利になる。また水素の圧力は通常10~150kg/cm²G、好ましくは15~120kg/cm²Gが選ばれる。これより高圧では装置上、経済上で不必要であり、これより低圧では反応速度が遅くなり不利になる。

【0018】反応時間は温度、圧力、触媒量等の設定の仕方あるいは反応方法によって変わるため概にその範囲を決めることは困難であるが、回分式、半回分式においては通常0.5時間以上が必要で、好ましくは1~8時間である。また、連続式反応においては、滞留時間は0.1~8時間が良い。これより長くても構わないが、この範囲内で充分反応は進行する。これより短いと高い転化率が得られないことがある。

【0019】

【実施例】以下、本反応を実施例によりさらに詳しく説明するが、本反応がこれら実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

【0020】尚、実施例の表中で用いた記号は以下のとおりである。

【0021】

(原料)	MAC: マレイン酸	SAC: コハク酸
(反応生成物)	GBL: γ-ブチロラクトン	
	BDO: 1, 4-ブタンジオール	
	PAC: プロピオン酸	
(触媒)	Ru: ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム	
(ジホスフィン)	(1): 1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン	
	(2): 1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン	
	(3): R-(+)-2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル(略称: R-(+)-BINAP)	

(4) : 1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン

(5) : 1-(1', 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアセタート

実施例1

10mlのステンレス製オートクレーブに、マレイン酸116mg(1mmol)、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム2.9mg(0.003mmol)、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン2.6mg(0.006mmol)、テトラグライム1mlを仕込み、系内を水素で充分置換したのち、50kg/cm²Gになるように水素を圧入した。加熱撹拌しながら200℃に昇温し、2時間水素化反応を行った。

【0022】反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、水素を排気したのち反応液を取り出した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応結果を表1に示した。

【0023】実施例2

1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンの代わりに、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン2.5mg(0.006mmol)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示した。

*【0024】実施例3

1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンの代わりに、R-(+)-BINAP3.7mg(0.006mmol)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示した。

【0025】実施例4

1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンの代わりに、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン3.3mg(0.006mmol)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示した。

【0026】実施例5

1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンの代わりに、1-(1', 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアセタート3.8mg(0.006mmol)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表1に示した。

【0027】比較例1

1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンを用いなかった以外は、実施例1と同様に反応を行った。反応結果を表1に示した。

【0028】

【表1】

No.	原料	触媒	ジホスフィン	収率(mol%)		
				G B L	B D O	P A C
実施例1	MAC	Ru	(1)	72.3	11.3	2.1
実施例2	MAC	Ru	(2)	73.7	4.6	6.3
実施例3	MAC	Ru	(3)	67.9	6.7	0.3
実施例4	MAC	Ru	(4)	53.2	0.0	0.6
実施例5	MAC	Ru	(5)	57.6	0.0	0.7
比較例1	MAC	Ru	なし	11.3	0.0	1.8

【0029】実施例6

マレイン酸の代わりにコハク酸118mg(1mmol)を用いた以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表2に示した。

【0030】比較例2

※1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンを用いなかった以外は実施例6と同様に反応を行った。反応結果を表2に示した。

【0031】

【表2】

No.	原料	触媒	ジホスフィン	収率(mol%)		
				G B L	B D O	P A C
実施例6	SAC	Ru	(1)	53.9	0.0	0.0
比較例2	SAC	Ru	なし	2.3	0.0	0.0

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、ジカルボン酸を液相均一系で水素化する反応において、ルテニウム触媒に有機

ジホスフィン化合物を共存させることにより、煩雑な反応操作を行なうことなく、高活性、高収率でラクトン類を製造することができる。

(5)

特開平7-82260

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

// C 0 7 B 61/00

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

F I

技術表示箇所